



JP5086366

Biblio

Drawing

**esp@cenet****ALUMINATE OF STIMULABLE PHOSPHOR AND FLUORESCENT LAMP PREPARED BY USING THE SAME**

Patent Number: JP5086366  
Publication date: 1993-04-06  
Inventor(s): IWAMA KATSUAKI; others: 01  
Applicant(s): MATSUSHITA ELECTRON CORP  
Requested Patent: ☐ JP5086366  
Application Number: JP19910247362 19910926  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C09K11/80; H01J61/44  
EC Classification:  
Equivalents: JP2894654B2

**Abstract**

**PURPOSE:** To provide an aluminate of stimuable phosphor improved in the color purity of green and reduced in luminance loss throughout its life.

**CONSTITUTION:** The objective aluminate of stimuable phosphor is represented by the general formula:  $(\text{Ce}_{1-x}\text{Tbx})(\text{Mg}_{1-a-b}\text{ZnaMnb})\text{Al}_2\text{zO}_{2.5+3z}$  (wherein 0

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-86366

(43)公開日 平成5年(1993)4月6日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 9 K 11/80

H 0 1 J 61/44

識別記号

CPM

庁内整理番号

6917-4H

7135-5E

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全5頁)

(21)出願番号

特願平3-247362

(22)出願日

平成3年(1991)9月26日

(71)出願人 000005843

松下電子工業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 岩間 克昭

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電子  
工業株式会社内

(72)発明者 東 亨

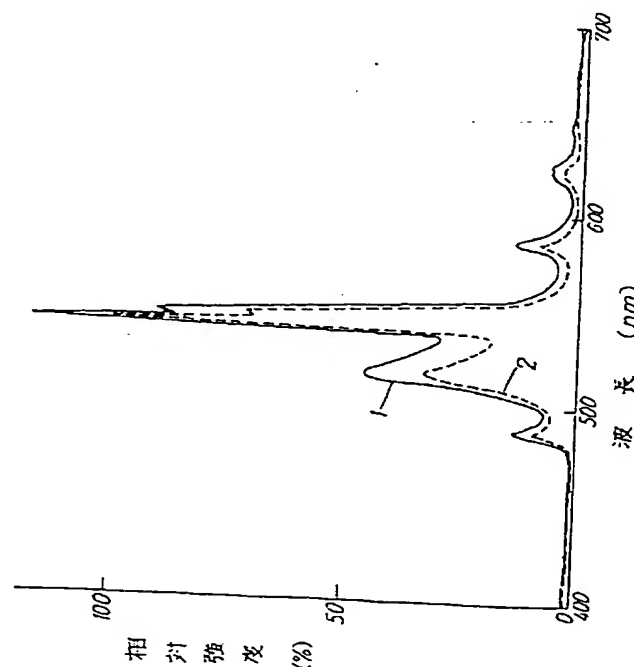
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電子  
工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 アルミン酸塩蛍光体およびこれを用いた蛍光ランプ

(57)【要約】

【目的】 緑色の色純度を良好となし、かつ寿命中を通じて輝度低下を抑制する。

【構成】 一般式が  $(Ce_{1-x}Tb_x)(Mg_{1-a-b}Zn_aMn_b)Al_{2z}O_{2.5+3z}$  (ただし、 $0 < x \leq 0.6$ ,  $0 < a + b < 1$ ,  $4.5 \leq z \leq 15$ なる条件を満たす数である) で表されるアルミン酸塩蛍光体およびこの蛍光体からなる蛍光体膜をガラス管内面に備えた蛍光ランプ。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式： $(\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x)(\text{Mg}_{1-a-b}\text{Zn}_a\text{Mn}_b)\text{Al}_{2z}\text{O}_{2.5+3z}$ （ただし、 $0 < x \leq 0.6$ 、 $0 < a+b < 1$ 、 $4.5 \leq z \leq 15$ なる条件を満たす数である）で表されることを特徴とするアルミン酸塩蛍光体。

【請求項2】一般式： $(\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x)(\text{Mg}_{1-a-b}\text{Zn}_a\text{Mn}_b)\text{Al}_{2z}\text{O}_{2.5+3z}$ （ただし、 $0 < x \leq 0.6$ 、 $0 < a+b < 1$ 、 $4.5 \leq z \leq 15$ なる条件を満たす数である）で表されるアルミン酸塩蛍光体からなる蛍光体膜を備えたことを特徴とする蛍光ランプ。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は低圧水銀放電の紫外線により緑色に発光するアルミン酸塩蛍光体およびこれを用いた蛍光ランプに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、屋外でも使用できる大型カラー映像表示装置が開発され、その普及が進んでいる。このような大型ディスプレイの画素等に使用される平面発光形の変色蛍光ランプが特開昭61-55851号公報および特開平2-129847号公報に示されている。これらの変色蛍光ランプは大型ディスプレイの画素とするために、G（緑色）、R（赤色）、B（青色）に発光する蛍光体をそれぞれ単色発光させる一つまたは複数組の絵素で構成されている。これらの蛍光体のうちでG成分蛍光体としては、例えばテルビウム付活セリウムマグネシウムアルミネート（以下、CATと記す）が使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】図3に示すように、従来の大型ディスプレイ用の平面発光形蛍光ランプに使用されるG成分蛍光体としては、CATで代表されるように3価のテルビウムによる発光を利用しているため、緑色の色純度が満足なものでなく、一般のカラーテレビに比べてディスプレイ装置としての色再現範囲が狭いという問題があり、その改善が望まれていた。図3において、R成分蛍光体は3価のユーロピウムで付活されたイットリウムオキシド（図3においてはYOXと記す）、B成分蛍光体は2価のユーロピウムで付活されたバリウムマグネシウムアルミネート（同じくBAMと記す）である。緑色発光の色純度が良い蛍光体としては2価のマンガンによる発光が適しており、蛍光ランプ用としては、2価のマンガン付活ケイ酸亜鉛、2価のユーロピウムと2価のマンガンの付活されたバリウムマグネシウムアルミネート、2価のマンガンの付活されたセリウムマグネシウムアルミネートおよび2価のマンガんと3価のテルビウムで付活されたセリウムマグネシウムアルミネート（特公昭57-52390号公報）等が知られている。しかし、上記大型ディスプレイ用の蛍光ランプ

は通常高負荷点灯されるため、2価のマンガン付活ケイ酸亜鉛および2価のユーロピウムと2価のマンガンの付活されたバリウムマグネシウムアルミネートの場合は寿命中の輝度維持率が劣っており、また2価のマンガンの付活されたセリウムマグネシウムアルミネートおよび2価のマンガんと3価のテルビウムで付活されたセリウムマグネシウムアルミネートの場合は寿命中の輝度維持率は良好であるものの、輝度そのものが低いという欠点があった。

10 【0004】本発明は良好な色純度と寿命中を通じて輝度低下の少ない緑色発光アルミン酸塩蛍光体およびこれを用いた蛍光ランプを提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】この問題を解決するために本発明のアルミン酸塩蛍光体は、一般式： $(\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x)(\text{Mg}_{1-a-b}\text{Zn}_a\text{Mn}_b)\text{Al}_{2z}\text{O}_{2.5+3z}$ （ただし、 $0 < x \leq 0.6$ 、 $0 < a+b < 1$ 、 $4.5 \leq z \leq 15$ なる条件を満たす数である）で表されるものである。

【0006】また、本発明の蛍光ランプは、一般式：

20  $(\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x)(\text{Mg}_{1-a-b}\text{Zn}_a\text{Mn}_b)\text{Al}_{2z}\text{O}_{2.5+3z}$ （ただし、 $0 < x \leq 0.6$ 、 $0 < a+b < 1$ 、 $4.5 \leq z \leq 15$ なる条件を満たす数である）で表されるアルミン酸塩蛍光体からなる蛍光体膜を備えたものである。

【0007】

【作用】本発明の蛍光体は、前記一般式で示されるように2価のマグネシウムの一部を亜鉛で置き換えてあるため、2価のマンガン発光および3価のテルビウム発光の向上が認められ、従来の蛍光体（ $(\text{Ce}, \text{Tb})(\text{Mg}, \text{Mn})\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$ ）に比べて輝度向上が得られる。また、蛍光ランプに適用した場合にも上記置き換えによる作用が良好に働き、寿命中を通じて輝度低下の少ない特性が得られる。

【0008】以下、本発明の実施例について説明する。

【0009】

【実施例】図1は、本発明にかかる蛍光体 $\text{Ce}_{0.6}\text{Tb}_{0.4}\text{Mg}_{0.68}\text{Zn}_{0.30}\text{Mn}_{0.02}\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$ の254nm紫外線励起による発光スペクトルを、従来のZnを含まない $\text{Ce}_{0.6}\text{Tb}_{0.4}\text{Mg}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$ のものと比較して示したものである。図1において、曲線1は $\text{Ce}_{0.6}\text{Tb}_{0.4}\text{Mg}_{0.68}\text{Zn}_{0.30}\text{Mn}_{0.02}\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$ の発光スペクトルを、曲線2は $\text{Ce}_{0.6}\text{Tb}_{0.4}\text{Mg}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$ の発光スペクトルをそれぞれ示している。

【0010】図1から明らかなように、本発明にかかる蛍光体は517nm付近の2価のマンガンによる発光および543nm付近の3価のテルビウムによる発光が著しく向上することが見いだされた。

【0011】また、図2は $\text{Ce}_{0.6}\text{Tb}_{0.4}\text{Mg}_{0.68}\text{Zn}_{0.30}\text{Mn}_{0.02}\text{Al}_{15}\text{O}_{25}$ で表される本発明にかかる蛍

(3)

光体の254nm紫外線励起による発光の色度点Pを従来の大型ディスプレイ用の平面発光形蛍光ランプに用いられているCAT, YOX, BAMのものとともx, y座標上に示したものである。

【0012】図2においてG, R, Bは一般のカラーテレビに用いられているNTSC方式の色度座標である。

【0013】本発明にかかる蛍光体の発光の色度点は2価のマグネシウムの一部を置き換えるZn元素の量によらず、ほぼ同等の色純度を示すことを確認した。すなわち、図2から本発明にかかる蛍光体の色純度は良好であり、本発明蛍光体を従来の例えばYOXおよびBAMと組み合わせることにより一般のカラーテレビと同等の色再現を実現していることがわかる。

【0014】本発明にかかるアルミン酸塩蛍光体は、以下の製造方法により得ることができる。

【0015】蛍光体原料にはセリウム源として酸化セリウム、硝酸第1セリウム等のセリウム化合物の中から選ばれる化合物の少なくとも一種、テルビウム源として酸化テルビウム、フッ化テルビウム等のテルビウム化合物の中から選ばれる化合物の少なくとも一種、マグネシウム源としては塩基性炭酸マグネシウム、フッ化マグネシウム等のマグネシウム化合物の中から選ばれる化合物の少なくとも一種、亜鉛源として酸化亜鉛、炭酸亜鉛等の亜鉛化合物の中から選ばれる化合物の少なくとも一種、マンガ源として炭酸マンガ等のマンガ化合物の中から選ばれる化合物の少なくとも一種、アルミニウム源として酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等のアルミニウム化合物の中から選ばれる化合物の少なくとも一種を用いる。これらの原料を所定量秤量し、十分に混合する。この混合物をるつぽに入れて空气中、1200～1600℃で2～4時間焼成する。得られた焼成物を粉碎後、るつぽに再び入れ、還元雰囲気において1400～1600℃で2～4時間焼成する。焼成物を粉碎、水洗等の処理を行い本発明の緑色発光アルミン酸塩蛍光体を得た。上記本発明にかかる蛍光体の製造方法において、アルミン酸塩蛍光体に用いられるフラックス材料としてよく知られているフッ化アルミニウムやフッ化マグネシウム等のフッ化物またはホウ酸や酸化ホウ素等の添加は適当量であれば輝度向上に効果的である結果を得た。一方、蛍光ランプによる試作評価は大型ディスプレイ用の平面発光形蛍光ランプによる評価が一般的でないため、蛍光ランプとしては最も管壁負荷の高いFCL30/28ランプを用いることとした。

【0016】以下、本発明の具体的な例について述べる。

#### 実施例1

CeO <sub>2</sub>	0.60	モル
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0.10	モル
Mg(OH) <sub>2</sub>	0.68	モル
ZnO	0.30	モル

MnCO <sub>3</sub>	0.02	モル
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.50	モル

上記原料を十分に混合し、空气中において1300℃で3時間焼成する。得られた焼成物を粉碎混合後、還元性雰囲気において1500℃で4時間焼成し粉碎、水洗、混合して蛍光体を得た。得られた蛍光体の組成はCe<sub>0.6</sub>Tb<sub>0.4</sub>(Mg<sub>0.68</sub>Zn<sub>0.30</sub>Mn<sub>0.02</sub>)Al<sub>11</sub>O<sub>19</sub>であった。この蛍光体をガラス管内面に塗布し、FCL30/28ランプを作製した。このランプの輝度は、比較として焼成した従来知られている蛍光体であるCe<sub>0.6</sub>Tb<sub>0.4</sub>(Mg<sub>0.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>)Al<sub>11</sub>O<sub>19</sub>を用いて同様に作製したランプの輝度に対して125%であった。また、定格電圧での2000時間点灯後の輝度維持率に関してもこの実施例1のランプでは91.5%であり、比較として作製したランプでは87.5%であった。すなわち、本発明にかかる蛍光体を用いたランプでは輝度および輝度維持率の両者で明らかに改善された特性が得られた。

#### 実施例2

Ce <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.30	モル
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0.10	モル
MgO	0.85	モル
ZnCO <sub>3</sub>	0.05	モル
MnCO <sub>3</sub>	0.10	モル
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.50	モル
MgF <sub>2</sub>	0.015	モル

上記原料を用い実施例1と同様の処理により蛍光体を得た。得られた蛍光体の組成はCe<sub>0.6</sub>Tb<sub>0.4</sub>(Mg<sub>0.85</sub>Zn<sub>0.05</sub>Mn<sub>0.10</sub>)Al<sub>15</sub>O<sub>25</sub>であった。

【0017】この蛍光体をガラス管内面に塗布し、FCL30/28蛍光ランプを作製した。このランプの輝度は、比較として焼成したCe<sub>0.6</sub>Tb<sub>0.4</sub>(Mg<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.10</sub>)Al<sub>15</sub>O<sub>25</sub>を用いて同様に作製したランプの輝度に対して110%であった。

【0018】また、定格電圧での2000時間点灯後の輝度維持率に関してもこの実施例2のランプでは92.5%であり、比較として作製したランプでは89.0%であった。すなわち、本発明にかかる蛍光体を用いたランプでは輝度および輝度維持率の両者で明らかに改善された特性が得られ本発明の効果が認められた。

#### 実施例3

CeO <sub>2</sub>	0.96	モル
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0.01	モル
Mg(OH) <sub>2</sub>	0.75	モル
ZnO	0.10	モル
MnCO <sub>3</sub>	0.15	モル
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.00	モル
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.003	モル

上記原料を用い実施例1と同様の処理により蛍光体を得た。得られた蛍光体の組成はCe<sub>0.96</sub>Tb<sub>0.04</sub>(Mg

(4)

0.75Zn0.10Mn0.15)Al<sub>12</sub>O<sub>20.5</sub>であった。

【0019】この蛍光体をガラス管内面に塗布し、FC L30/28蛍光ランプを作製した。このランプの輝度は、比較として焼成したCe<sub>0.96</sub>Tb<sub>0.04</sub>(Mg<sub>0.85</sub>Mn<sub>0.15</sub>)Al<sub>12</sub>O<sub>20.5</sub>を用いて同様に作製したランプの輝度に対して115%であった。また、定格電圧での2000時間点灯後の輝度維持率に関してもこの実施例3のランプでは91.7%であり、比較として作製したランプでは88.5%であった。すなわち、本発明にかかる蛍光体を用いたランプでは輝度および輝度維持率の両方で明らかに改善された特性が得られ本発明の効果が認められた。

【0020】なお、本発明の蛍光体は前記大型ディスプレイ用の平面発光形蛍光ランプや一般照明用の蛍光ランプにおいてのみならず、真空紫外域の励起を利用する蛍光ランプ分野においてもその効果が認められるものである。

【0021】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のアルミン

酸塩蛍光体および蛍光ランプは2価のマグネシウムの一部を亜鉛で置き換えてあるため、2価のマンガン発光および3価のテルビウム発光の顕著な向上が認められ、従来の蛍光体に比べて明かな輝度向上が得られるものである。また、蛍光ランプに適用した場合にも上記置き換えによる作用が良好に働き、寿命中を通じて輝度低下の少ない特性が得られる。さらに、本発明にかかる蛍光体を大型ディスプレイ用の平面発光形蛍光ランプや高負荷で点灯される蛍光ランプに適用することにより、その色純度の良好な緑色発光を利用できるものである。

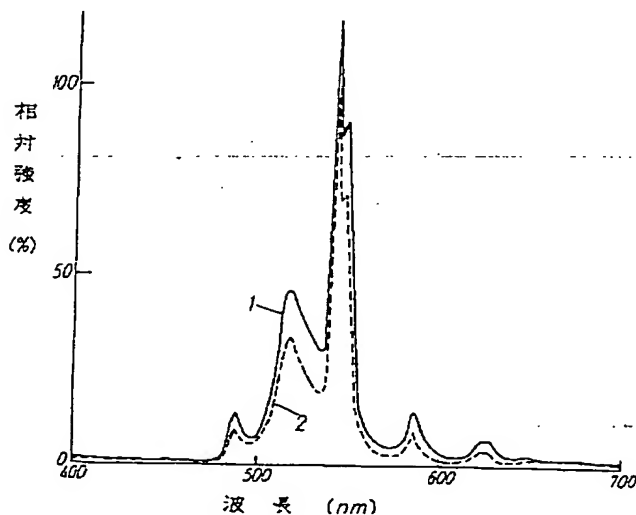
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例である蛍光体の発光スペクトルを従来のものと比較して示す図

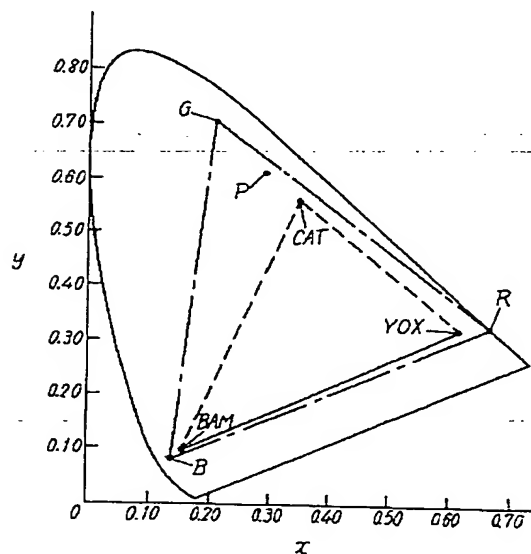
【図2】本発明の実施例1に示した蛍光体の色度をx, y色度図上に示す図

【図3】従来の大型ディスプレイ用に用いられている平面発光形蛍光ランプのB, G, Rの色度をx, y色度図上に示す図

【図1】



【図2】



(5)

【図 3】

